

第2章 AMTEC 用固体電解質 β'' - Al_2O_3 の微構造制御

2. 1 緒言

AMTEC 用の固体電解質である β'' - Al_2O_3 は Na イオン導電性が高く、2 次電池や熱電変換素子の固体電解質として期待されている²⁻¹⁾。 β'' - Al_2O_3 固体電解質の実用化上の問題点の一つは、作動媒体のアルカリ金属イオンを限界電流密度以上で通電するとクラックが発生することである。 β'' - Al_2O_3 固体電解質中を移動するアルカリ金属イオンが、焼結体の表面の凹部に集中し Poiseuille 圧力が発生する、あるいはジュール熱による熱応力でクラックが進展すると説明される^{2-2), 2-3)}。 β'' - Al_2O_3 固体電解質の限界電流密度は、 β'' - Al_2O_3 焼結体の破壊靱性値を改善することで向上できる²⁻⁴⁾。 β'' - Al_2O_3 焼結体の破壊靱性値は、粒成長の制御と ZrO_2 の添加による相転移を利用した靱性の向上により改善される²⁻⁵⁾。ところが β'' - Al_2O_3 は難焼結性材料であり、緻密な焼結体を得るために液相存在下で焼結されることから異常粒が発生しやすい²⁻⁶⁾。Green 等は β'' - Al_2O_3 の靱性向上の研究で 10vol% 以上 ZrO_2 を添加すると異常粒成長が抑制されることを指摘した^{2-7), 2-8)}。さらに、佃等は、 ZrO_2 の微量添加が β'' - Al_2O_3 焼結体の緻密化を促進させることを示した²⁻⁹⁾。本章では ZrO_2 の添加が、 β'' - Al_2O_3 の焼結機構と微構造に及ぼす影響を検討した²⁻¹⁰⁾。

2. 2 実験方法

出発原料は、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の α - Al_2O_3 と Li_2CO_3 ならびに Na_2CO_3 を用いた。Zr 源は平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の 3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (以降第2章では ZrO_2 とする) を用いた。試料の製作方法を図 2-1 に示す。はじめに、 α - Al_2O_3 と Li_2CO_3 ならびに Na_2CO_3 を最終組成が Na_2O で 8.7 mass % と Li_2O で 0.8 mass %, 残量が Al_2O_3 となるように秤量した。ついで、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ を溶媒としたボールミルにより 20 時間湿式混合を行い、ロータリーエバポレータを用いて乾燥後 1533K で 2 時間の条件で仮焼して原料粉体を得た。得られた原料粉体は、 β'' - Al_2O_3 と

β - Al_2O_3 で構成され、 β'' - Al_2O_3 の比率は全体の25% (β'' 化率： $f(\beta'')=0.25$)であった。このとき β'' 化率の測定は、Youngblood らの方法²⁻⁶⁾を参考に(2-1)式に従って行った。

$$f(\beta'') = \frac{I_{\beta''}}{I_{\beta''} + I_{\beta}} \quad (2-1)$$

ここで、 $I_{\beta''}$ は β'' - Al_2O_3 相の(0111)面のピーク強度を、 I_{β} は β - Al_2O_3 相の(110)面のピーク強度をそれぞれ示す。次に、原料粉体に対して ZrO_2 を0~17.16 mass %添加し、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ を溶媒としたボールミルにて48時間湿式混合を行い、ロータリー式エバポレータを用いて乾燥後成形した。成形は直径30mmの金型を用いて、10MPaの圧力で一軸成形した後、150MPaの圧力で静水圧プレス成形した。この成形体を、 $300\text{K} \cdot \text{hr}^{-1}$ で昇温して1733Kと1773Kで5時間の条件で焼結した。得られた焼結体は、アルキメデス法により密度を測定した。焼結体の一部は、粉碎後粉末X線回折法で結晶相を同定した。微構造は、1733Kで焼成した試料をダイヤモンドカッタで切断後樹脂埋め研磨し、1573Kで2時間焼結の条件で熱エッチングした試料について、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。切断した焼結体をイオン照射により薄膜化し、透過型電子顕微鏡を用いて観察した。同時に、エネルギー分散法で成分分析を行った。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 焼結体の β'' 化率の変化

1733Kで5時間の条件で焼結した ZrO_2 無添加と1.85mass% ZrO_2 添加の焼結体のX線回折パターンを図2-2に示す。両焼結体とも、 β'' - Al_2O_3 と β - Al_2O_3 が同定され、さらに1.85 mass % ZrO_2 添加の焼結体では ZrO_2 が同定された。固体電解質のイオン導電性に影響する β'' 化率は、 β'' - Al_2O_3 と β - Al_2O_3 の構成比を示し、その値が大きい程 β'' - Al_2O_3 の比率が大きい。焼結体の β'' 化率と ZrO_2 添加量ならびに焼結温度の関係を図2-3に示す。図2-3より焼結

体の β'' 化率は、1.85 mass% ZrO_2 添加により高くなる。しかし、 β'' 化率の増加は ZrO_2 添加量を 1.85 mass% から 17.16 mass% まで増加させても、ほとんど変化しない。 ZrO_2 無添加の β'' 化率は、焼結温度を 1733K から 1773K にすることで約 11% 増加する。また、保持温度 1733K の焼結体の β'' 化率も、 ZrO_2 を 1.85 mass% 添加することで約 13% 増加する。従って、 ZrO_2 を添加することと、焼結温度を 40K 高くすることは、 β'' 化率の増加について等価といえる。 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ から $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ への変化は、原子の拡散を伴う結晶構造の変化である。焼結温度を高くすると原子の拡散速度は大きくなり、焼結温度で安定な $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が焼結体中で増加すると考えられ、 ZrO_2 の添加は原子の拡散速度を大きくすると考えられる。但し、 ZrO_2 添加では添加量を増しても、 β'' 化率が変化しない点が特徴的である。

2. 3. 2 焼結体密度と ZrO_2 添加量の関係

図 2-4 は、焼結温度 1733K で 5 時間の条件で焼結した焼結体密度と ZrO_2 の添加量の関係を示す。 ZrO_2 無添加の焼結体は密度が 2.2g/cm^3 であるのに対し、 ZrO_2 を 0.02 mass% 以上添加することで密度が 3.0g/cm^3 以上になり著しく緻密化が進む。

Youngblood 等は、原料粉体の仮焼温度と混合方法を変更した $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の微構造を調査し、 $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ の焼結機構は成分の不均一性が原因する昇温過程で生成する不安定な液相が関与する液相焼結であることを示した²⁻⁶⁾。本研究では、出発原料を一度に混合後仮焼して原料粉体を得ており、Youngblood 等の部分合成粉 (Partially Converted Powder) と合成条件がほぼ同じである。さらに、合成粉体は $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ と $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ で構成されることから、Li や Na 成分が偏在するなどの不均一性が予想され、焼成時に液相が生成する可能性がある。さらに、 ZrO_2 添加で焼結体の緻密化が進むことから、 ZrO_2 は生成する液相の特性を変化させると考えられる。液相焼結では、生成する液相の量と表面張力と固相を溶解できる量などが焼結特性に影響する²⁻¹¹⁾。これより、 ZrO_2 は昇温過程で生成する液相に溶け、液相の表面張力を変化させるなどの液相の性質を変化させた可能性がある。Youngblood 等は

昇温速度と焼結温度の焼結体密度に及ぼす影響を検討し、部分合成粉の場合は昇温速度が $1800\text{K} \cdot \text{hr}^{-1}$ 以上かつ焼結温度が 1863K 以上であれば緻密化が充分に進むことを示している²⁻⁶⁾。昇温速度が小さい場合、生成した液相がただちに β - Al_2O_3 相か β'' - Al_2O_3 相と反応して消費されることが原因と推定される。本研究では、 ZrO_2 を添加することで昇温速度を $200\text{K} \cdot \text{hr}^{-1}$ で焼結温度が 1733K での緻密化が可能となったことから、 ZrO_2 の添加で液相が存在する温度域すなわち液相の安定性にも影響したと考えられる。

Green 等は、泥しょう鑄込み法で成形した β'' - Al_2O_3 が、焼結温度 1753K で緻密化することを示した²⁻⁷⁾、²⁻⁸⁾。しかし、 β'' - Al_2O_3 に ZrO_2 を添加すると、 1808K 以上の焼結温度でなければ、焼結体は充分に緻密化しないとしている。Green 等は、従来の研究において β'' - Al_2O_3 の緻密化は、 1863K 程度の焼結温度で行なわれるのに対して、焼結温度 1753K で緻密化できることを、焼結を阻害する凝集粒の除去が原因と考えており、 ZrO_2 添加は β'' - Al_2O_3 の緻密化を阻害するとしている。この報告は、 ZrO_2 添加が β'' - Al_2O_3 の緻密化を進める事を示す図 2-4 の結果と異なる。これは、Green 等が用いた原料粉体は β'' - Al_2O_3 単相であり、組成の不均一性が小さく、昇温過程で液相が生成しないかもしくは生成量が少なく、焼結性改善の効果が小さかったためと推定される。

以上のように、本研究に使用した原料粉体は焼成過程において液相が生成し、さらに ZrO_2 が液相に溶解して液相の特性を変化させ焼結特性が改善されたと仮定することで、従来の報告と本研究で観察された現象を矛盾なく説明できる。

2. 3. 3 焼結体の微構造

1733K で焼結した焼結体の微構造を図 2-5 に示す。 ZrO_2 無添加焼結体は気孔が多く、結晶粒径は約 $1\mu\text{m}$ である。 $0.02\text{mass}\% \text{ZrO}_2$ 添加焼結体は、無添加焼結体より気孔が少なく、結晶粒が成長し β'' - Al_2O_3 もしくは β - Al_2O_3 と考えられる柱状粒子が多数観察される。

$0.19\text{mass}\% \text{ZrO}_2$ 添加焼結体は、異常粒と微粒で微構造が構成されるいわゆる Duplex 構造が観

察された。1.85mass%以上 ZrO_2 を添加した焼結体は、柱状粒子とともに ZrO_2 と考えられる白色の粒子が分散している様子が観察される。

1.85mass% ZrO_2 添加焼結体の透過型電子顕微鏡による観察結果を図 2-6 に示す。図 2-6 (a) は低倍での観察結果を示し、黒色粒と黒色の筋を伴う灰白色粒が認められる。図 2-6 (b) に示す成分分析結果より、黒色粒は ZrO_2 であることがわかる。 ZrO_2 は焼結体の粒界と粒内の両方に存在する。粒界に存在する ZrO_2 は粒径が大きいことと、形状が球形から変化していることから、Yin 等の指摘したオストワルド成長により粒成長したと考えられる^{2-12), 2-13)}。図 2-6 (b) では Zr のほかに Y と Al が認められる。Y は ZrO_2 の安定化剤として原料中に含まれている。Al は分析を行った全ての ZrO_2 中で認められる。透過型電子顕微鏡はプローブの電子線が細く、さらに試験片も薄いことから、周辺部の $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ もしくは $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の成分を検出する可能性は低い。従って、 ZrO_2 は焼成過程で Al を固溶したと考えられる。山口らは $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の複合材料を検討し、 ZrO_2 に 40mol% の Al_2O_3 が固溶することを示しており²⁻¹⁴⁾、 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ においても同様の固溶が生じたと考えられる。図 2-6 (c) に $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ もしくは $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と考えられる白色粒の粒界を示す。粒界の厚さは約 3 nm であり明確な第 2 相は存在しない。図 2-6 (d), (e) に粒内と粒界の成分分析結果をそれぞれ示す。さらに表 1 にエネルギー分散法による成分分析結果を示す。粒内には、Al と O のみが認められるのに対して、粒界にはこのほかに Zr が認められ、粒界部に Zr が濃縮している。

図 2-5 より 0.19mass% ZrO_2 添加焼結体で異常粒が認められたが、他の焼結体では柱状粒子は観察されたものの、異常粒の発生は認められなかった。 ZrO_2 の添加量を増加すると、焼結体の密度が高くなると同時に粒成長が進み異常粒が発生する。さらに、 ZrO_2 添加量を増加すると異常粒の発生は抑制された。粒成長抑制機構として代表的な機構は、粒状の第 2 相が粒界に存在することもしくは、不純物の粒界偏析による粒界移動の抑制が挙げられる²⁻¹⁵⁾。図 2-6 の粒界部の組織観察結果より、粒界部への Zr 濃縮により粒界移動が抑制された可能性がある。

2. 4 第2章結言

AMTEC 用の固体電解質である β'' - Al_2O_3 の実用化上の、課題の一つである焼結体の表面の凹部への Na イオンの集中による Poiseuille 圧力の発生、あるいはジュール熱による熱応力でクラックが進展すると説明される^{2-2), 2-3)}。クラック進展抑制のために、 β'' - Al_2O_3 焼結体の粒径制御と異常粒成長抑制を目的に、 β'' - Al_2O_3 固体電解質に ZrO_2 を添加し、以下の結果を得た。

(1) ZrO_2 の β'' - Al_2O_3 への添加は、物質移動を進め焼結体の密度を向上し、 β'' 化率を増加させる。

(2) ZrO_2 添加は、昇温過程で生成する液相の特性と生成温度域に影響し、緻密化を促進すると考えられる。

(3) ZrO_2 添加は、微構造特に粒成長に影響を及ぼす。0.19mass% ZrO_2 添加試料で異常粒の発生が認められる。しかし、1.85mass%以上の ZrO_2 添加で異常粒の発生は抑制される。これは、粒界部への Zr の濃縮により粒界移動が抑制されたためと考えられる。

参考文献

2-1) Kummer, J. T., U. S. P. 3, 458, 356 (1969).

2-2) Dejonghe, L. C., Feldman, L. A. and Buechele, A., *J. Mater. Sci*, **16**, pp.780-786 (1981).

2-3) Armstrong, R. D., Dickinson, T. and Turner, J., *Electrochimica Acta*, **19**, pp.187-192 (1974).

2-4) Ooshima, M., Kobahasyi, A., Yoshida, A., Tsuji, H., *IEEJapan*, **110-A**, pp.729-738 (1990).

- 2-5) Richman, R. H. and Tennenhouse, G. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, pp.63-67 (1975).
- 2-6) Youngblood, G. E., Virkar, A. V., Cannon, W. R. and Gordon, R. S., *Ceram Bull*, **56**, pp.206-212 (1977).
- 2-7) Green, D. J. and Metcalf, M. G., *Ceram Bull*, **63**, pp.803-820 (1984).
- 2-8) Green, D. J., *J. Mater. Sci*, **20**, pp.2639-2646 (1985).
- 2-9) Tsukuda, H., Nagai, M., Kanzaka, M., Proceedings of 5th Autumn Meeting of Japan Ceramics Society (1992) p.108 [in Japanese].
- 2-10) Tsukuda, H., Hasezaki, K., Ono, S. and Yamada, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, pp. 835-838 (2001).
- 2-11) Hashimoto, K., Hamano, K., "Seramikusu no kiso," Kyoritsu Syupan (1978) pp.299-312 [in Japanese].
- 2-12) Sheng, Y., Sarkar, P. and Nicholson, P. S., *J. Mater. Sci*, **23**, pp.958-967 (1988).
- 2-13) Sheng, Y., Nicholson, P. S., *J. Mater. Sci*, **23**, pp.982-986 (1988).
- 2-14) Yamaguchi, O., Yokota, K., Inamura, E., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallur*, **43**, pp.899-906 (1996) [in Japanese].
- 2-15) Jorgensen, P. J. and Anderson, R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, pp. 553-558 (1967).

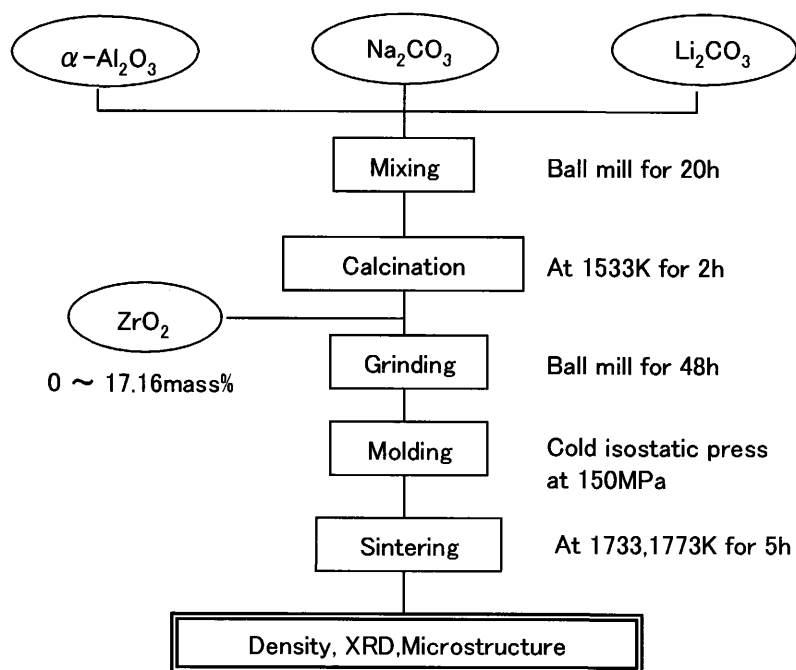


Fig. 2.-1 Flowchart showing the procedure of fabrication of β'' - Al_2O_3 specimens.

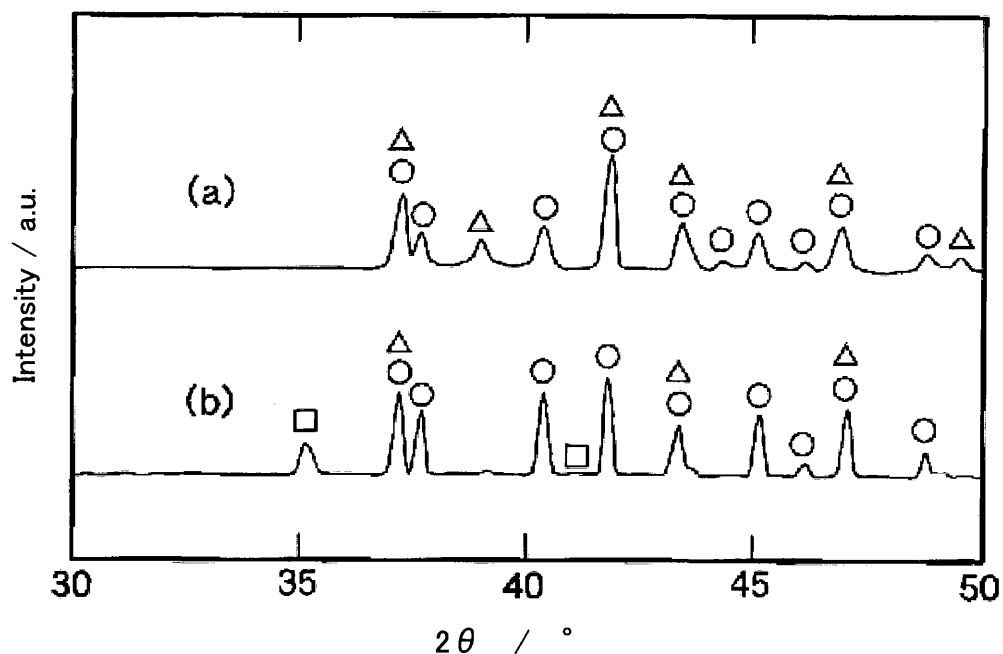


Fig. 2.-2 X-ray diffraction patterns of β'' - Al_2O_3 sintered specimens.
 (a) 0 mass % ZrO_2 addition, (b) 1.85 mass % ZrO_2 addition.
 O: β'' - Al_2O_3 , Δ : β - Al_2O_3 , \square : ZrO_2 .

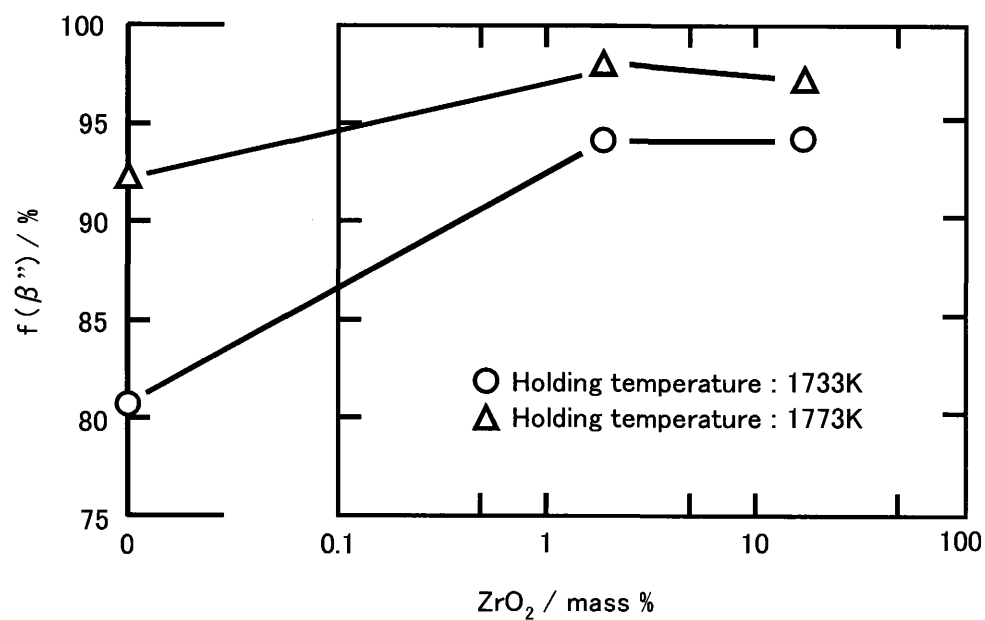


Fig. 2.-3 Effect of ZrO₂ addition on the phase composition of sintered body holding at 1733K and 1773K for 5h.

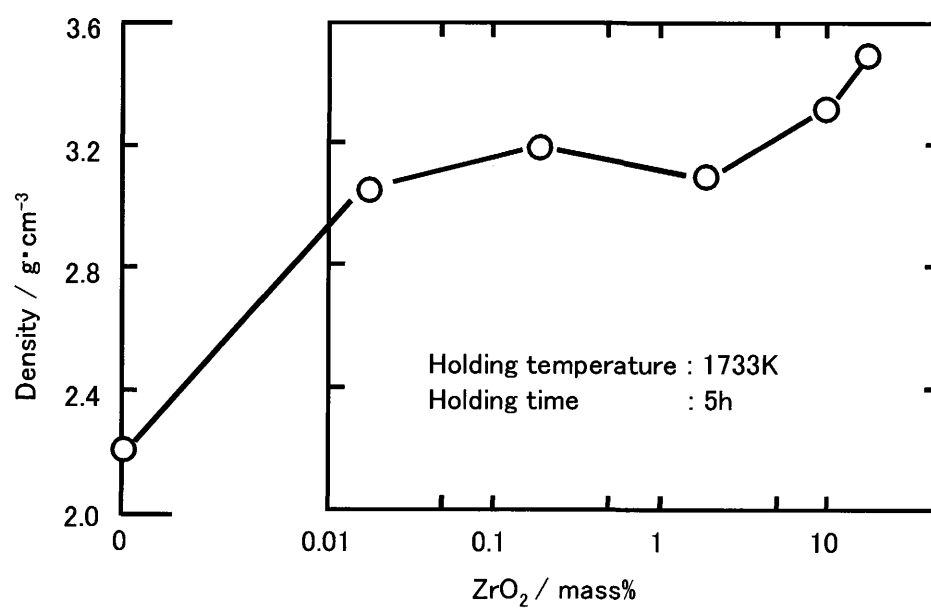


Fig. 2.-4 Density of sintered body as a function of ZrO₂ addition.

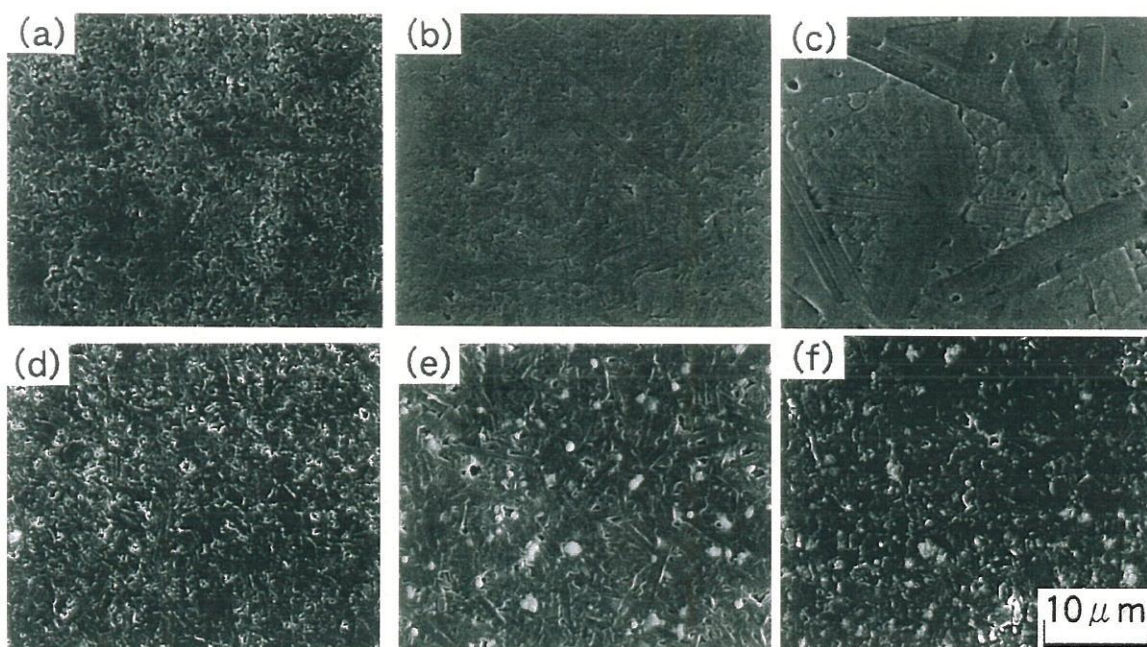


Fig. 2.-5 Microstructures of β'' - Al_2O_3 sintered specimen observed by SEM.
 for (a) 0 mass % ZrO_2 addition, (b) 0.02 mass % ZrO_2 addition ,
 (c) 0.19 mass % ZrO_2 addition, (d) 1.85 mass % ZrO_2 addition,
 (e) 9.86 mass % ZrO_2 addition, (f) 17.16 mass % ZrO_2 addition.

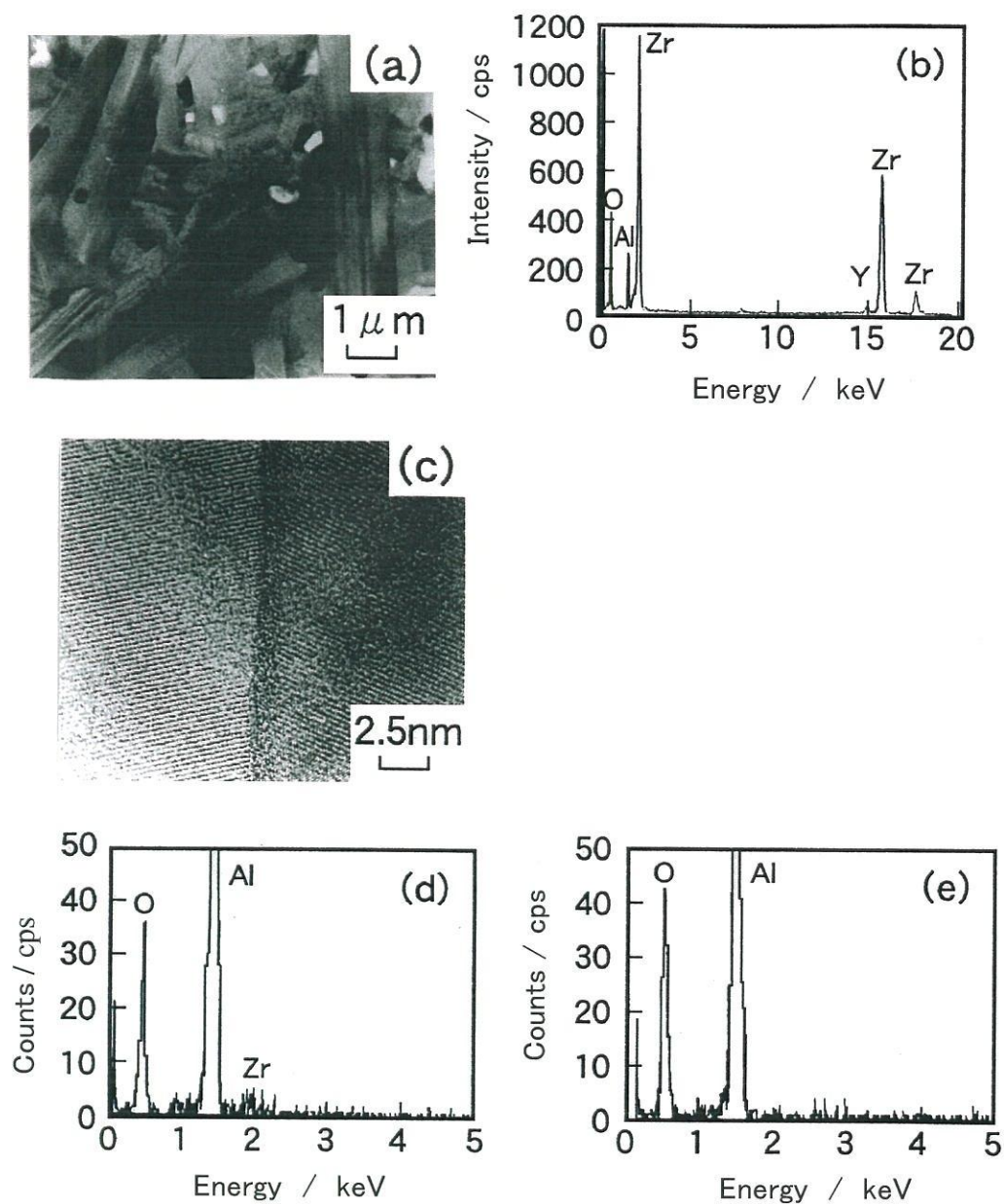


Fig. 2.-6 (a) Low-magnification TEM image of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintered specimen with 1.85 mass % ZrO_2 addition, (b) Energy dispersive X-ray analysis of black particle of TEM image of (a). (c) High-magnification TEM image of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintered specimen with 1.85 mass % ZrO_2 addition, (d) Energy dispersive X-ray analysis of grain boundary of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, (e) Energy dispersive X-ray analysis of grain of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.